

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59623

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/02		9279-4H	C 0 9 K 19/02	
19/30			19/30	
19/42			19/42	
G 0 2 F 1/13	5 0 0		G 0 2 F 1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平7-214629	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成7年(1995)8月23日	(72)発明者	竹内 清文 東京都板橋区高島平1-12-14-103
		(72)発明者	石田 徳恵 埼玉県上尾市上尾村1089
		(72)発明者	高津 晴義 東京都東大和市仲原3-6-27
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置

(57)【要約】

【構成】 窒素原子及びエステル基を有しない液晶化合物からなる液晶組成物であって、誘電率異方性が $-2 \sim +2$ の化合物を少なくとも3種以上含む第1成分が40～85重量%含有し、誘電率異方性が $+7$ 以上の化合物を少なくとも2種以上含む第2成分が15～60重量%含有し、ネマチック相-等方性液体相転移温度 T_{N-I} が 75°C 以上であり、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度 T_{N-K} が -10°C 以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置。

【効果】 広い温度範囲で駆動し、用途に応じた複屈折率 Δn が得られ、高速応答性を示す。更に特段に高い電圧保持率を有し、しかも化学的安定性が高い。従って本発明の液晶表示装置は、視覚特性に優れ、表示画面のちらつき、クロストーク現象を改善することができ、情報量の多いTN-LCD、STN-LCDあるいはアクティブ・マトリクス方式において良好な駆動特性及び表示特性が得られる。

【特許請求の範囲】

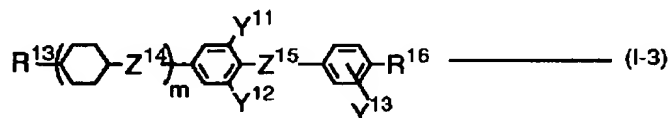
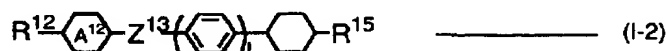
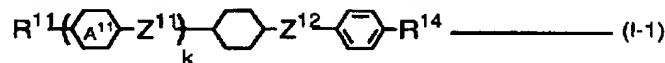
【請求項１】 窒素原子及びエステル基を有しない液晶化合物からなる液晶組成物において、誘電率異方性が $-2 \sim +2$ の化合物を少なくとも３種以上含む第１成分を $40 \sim 85$ 重量％含有し、誘電率異方性が $+7$ 以上の化合物を少なくとも２種以上含む第２成分を $15 \sim 60$ 重量％含有し、ネマチック相－等方性液体相転移温度 T_{NI} が 75°C 以上であり、結晶相又はスメクチック相－

* ネマチック相転移温度 $T_{\rightarrow n}$ が -10°C 以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物。

【請求項2】 第2成分において、誘電率異方性が+10以上の化合物を15～50重量%含有することを特徴とする請求項1記載のネマチック液晶組成物。

【請求項 3】 第 1 成分が (1) 一般式 (I-1) ~ (I-3)

【化1】

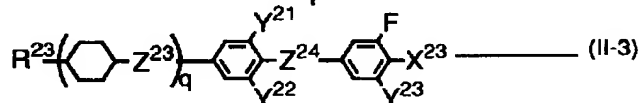
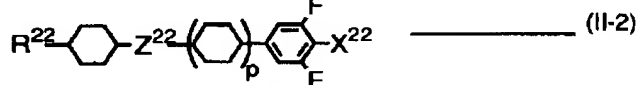
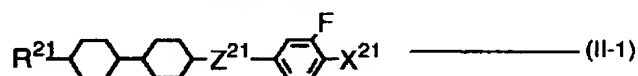


(式中、Z¹¹、Z¹²、Z¹³及びZ¹⁴はそれぞれ独立的に—C₂H₄—又は単結合を表わし、Z¹⁵は—C≡C—又は単結合を表わし、R¹¹、R¹²及びR¹³はそれぞれ独立的に炭素原子数2～5の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立的に炭素原子数1～10の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、Y¹¹、Y¹²及びY¹³はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子又は—CH₃を表わし、k、l及びmはそれぞれ独立的に0又は1の整数を

※表わし、環A¹及び環A²はそれぞれ独立的にトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は1, 4-シクロヘキセニレン基を表わし、各化合物における1, 4-シクロヘキシレン基の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のネマチック液晶組成物。

【請求項4】 第2成分が(2)一般式(II-1)～(II-3)

【化2】



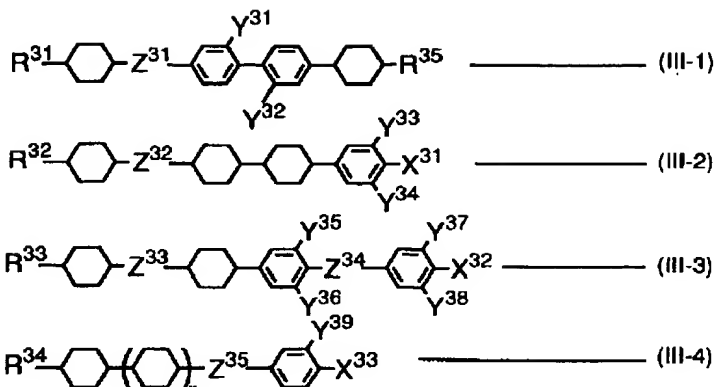
(式中、 Z^{21} 及び Z^{23} はそれぞれ独立的に単結合、 $-C_2H_4-$ 又は $-C_6H_8-$ を表わし、 Z^{22} は $-C_2H_4-$ 又は $-C_6H_8-$ を表わし、 Z^{24} は単結合又は $-C\equiv C-$ を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立的に炭素原子数2~10の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 X^{21} 、 X^{22} 及び X^{23} はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-CF_3$ を表わし、 Y^{21} 、 Y^{22} 及び Y^{23} はそれぞれ独立的に水

★素原子又はフッ素原子を表わし、 p 及び q はそれぞれ独立的に 0 又は 1 の整数を表わし、各化合物における 1, 4-シクロヘキシレン基の水素原子 (H) は重水素原子 (D) で置換されていても良い。) で表わされる化合物からなる第 2 群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のネマチック液晶組成物。

【請求項5】 (3) 一般式 (III-1) ~ (III-4)

【化3】

★



(式中、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{33} 及び Z^{35} はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_8-$ を表わし、 Z^{34} は単結合、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_8-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表わし、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及び R^{35} はそれぞれ独立的に炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 X^{31} 、 X^{32} 及び X^{33} はそれぞれ独立的に炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 又は $-\text{CF}_3$ を表わし、 Y^{31} 、 Y^{32} 、 Y^{33} 、 Y^{34} 、 Y^{35} 、 Y^{36} 、 Y^{37} 、 Y^{38} 及び Y^{39} はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 r は0、1又は2の整数を表わし、各化合物における1、4-シクロヘキシレン基の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のネマチック液晶組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載のネマチック液晶組成物を用いたアクティブ・マトリクス形液晶表示装置。

【請求項7】 請求項1、2、3、4又は5記載のネマチック液晶組成物を用いたツイステッド・ネマチック又はスーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気光学的表示材料として有用なネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子の代表的なものにTN-LCD(ツイステッド・ネマチック液晶表示素子)があり、時計、電卓、電子手帳、ポケットコンピュータ、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータなどに使用されている。一方、OA機器の処理情報の増加に伴い、一画面に表示される情報量が増大しており、シェファード(Scheffer)等[SID'85 Digest, 120頁(1985年)]、あるいは衣川等[SID'86 Digest, 122頁(1986年)]によって、STN-LCD(スーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示素子)が開発され、ワードプロセッサ、パーソナル

* コンピュータなどの高情報処理用の表示に広く普及しはじめています。

【0003】更に、その表示品質が優れていることから、アクティブ・マトリクス形液晶表示装置が液晶テレビ、プロジェクター表示、コンピューター等のディスプレイの応用分野に有力なものとして市場に出されている。アクティブ・マトリクス表示方式は、画素毎にTFT(薄膜トランジスタ)あるいはMIM(メタル・インシュレータ・メタル)等のスイッチング素子が使われており、この方式には漏れ電流の小さいこと、即ち高電圧保持率であることが重要視されている。(以下、これらアクティブ・マトリクス表示方式の液晶表示素子を総称してTFT-LCDと呼称する。)

【0004】従って、このような表示素子に対応するために、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物、例えば特開平6-312949号公報、特公表5-501735号公報等の提案がなされている。

【0005】

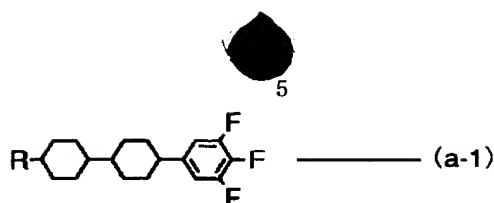
30 【発明が解決しようとする課題】TN-LCDやSTN-LCDには、液晶材料の化学的安定性、液晶表示装置の動作温度及び表示特性等の課題がある。

【0006】例えば、高時分割数のTN-LCDやSTN-LCDは各種表示として使用されており、動作温度が広いこと、良好な視角特性の為に複屈折率 Δn が小さいこと、応答速度が速いことの要求もされている。しかしながら、動作温度が広い液晶材料は複屈折率 Δn や応答速度の増加により、良好な液晶材料を得ることを困難にさせている。また、暗い画質を捕う目的でバックライトを利用したSTN-LCDに用いられる場合、耐熱性及び耐光性等の化学的安定性が新たに要求されている。

【0007】これらの要求特性に加えて、特にアクティブ・マトリクス方式においては、均一で高いコントラストを得るために、漏れ電流が小さく、高い電圧保持率を有することが重要である。このような特性を得るために、例えば、下記のような一般式(a-1)

【0008】

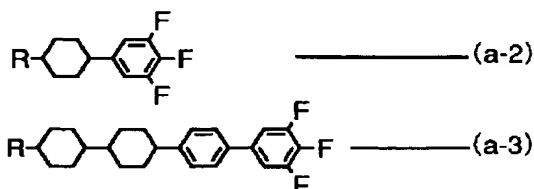
【化4】



【0009】(式中、Rはアルキル基を表わす。)の化合物が用いられてきた。しかしながら、これらの化合物を用いても、広い温度範囲特に低温においてネマチック液晶性を保持するためには、更に一般式(a-2)や(a-3)

【0010】

【化5】



【0011】(式中、Rはアルキル基を表わす。)の化合物が併用されているのが現状であった。

【0012】更に加えて、均一で高いコントラストの液晶表示特性を得るために、液晶パネルの液晶層の厚み(d)と液晶材料の複屈折率(Δn)との積($\Delta n \cdot d$)を0.35~0.6(以下、このことをファーストミニマムと呼称する。)、0.70~1.4(以下、このことをセカンドミニマムと呼称する。)あるいは1.50~2.2(以下、このことをサードミニマムと呼称する。)とするのが好ましいとされている。現在の液晶パネルの作製工程で行われている厚み(d)は約4.5 μm 以上であることから、液晶材料の複屈折率(Δn)を0.07~0.10、0.12~0.14あるいは0.15以上とすることが要求されている。しかし、より小さいあるいはより大きい複屈折率を有する液晶材料は、低温での相がスメクチック相やガラス状態になりやすく、ネマチック液晶性を保持させることが新たな問題となっている。

【0013】本発明が解決しようとする課題は、上記の問題に応えることにあり、低温において安定したネマチック液晶性を有し、目的に応じた複屈折率 Δn を有し、しかも十分に速い応答速度及び高い電圧保持率を有する液晶組成物を提供し、この液晶組成物を用いた液晶表示装置を提供することにある。

【0014】

(4)

*【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、窒素原子及びエステル基を有しない液晶化合物からなる液晶組成物であって、誘電率異方性が-2~+2の化合物を少なくとも3種以上含む第1成分を40~85重量%含有し、+7以上の誘電率異方性が+7以上の化合物を少なくとも2種以上含む第2成分を15~60重量%含有し、ネマチック相-等方性液体相転移温度 T_{NI} が75℃以上であり、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度 $T_{\rightarrow n}$ が-10℃以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物を提供する。

【0015】本発明の液晶組成物は、窒素原子及びエステル基を有しない液晶化合物からなることを特徴としている。窒素原子を有する代表的な化合物としては、シアノ基を有する化合物、ピリミジン環を有する化合物があり、しきい値電圧の低減や相溶性に優れたものである。エステル基を有する化合物は、広いネマチック相を得るのに有用なものである。本発明は、これらの化合物を用いなくても、その特性と同等か、あるいはより改善された液晶組成物を見いだしたことにある。

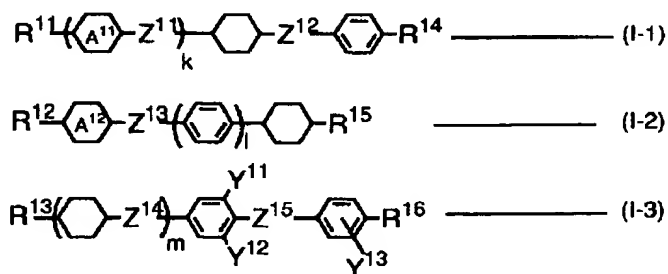
【0016】本発明の液晶組成物は、第1成分として、-2~+2の誘電率異方性の液晶化合物を少なくとも3種以上含有し、その総量が40~85重量%の範囲で構成し、第2成分として、+7以上の誘電率異方性の液晶化合物を少なくとも2種以上含有し、その総量が15~60重量%の範囲で構成することによって、-10℃~+75℃より広いネマチック相の温度範囲にもかかわらず速い応答特性を得ることができ、光、熱、酸素、水分あるいはシール剤、封口剤、配向膜等に対し極めて安定で、高い電圧保持率を必要とする液晶表示装置を提供することができる。

【0017】この中で、第2成分として、+10以上の誘電率異方性の化合物を15~50重量%の範囲で含有することが好ましく、+13以上の誘電率異方性の化合物を15~30重量%の範囲で含有することがより好ましい。この場合における第1成分は、45~75重量%の範囲が好ましく、50~70重量%の範囲がより好ましい。

【0018】上記の液晶組成物には、例えば以下の化合物を用いることが好ましい。第1成分の液晶化合物として(1)一般式(I-1)~(I-3)

【0019】

【化6】

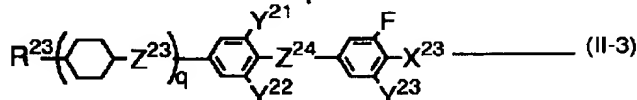
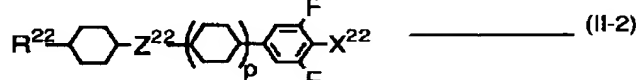
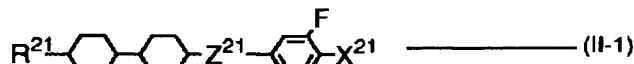


【0020】(式中、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 及び Z^{14} はそれぞれ独立的に $-C_2H_4-$ 又は単結合を表わし、 Z^{15} は $-C\equiv C-$ 又は単結合を表わし、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立的に炭素原子数2～5の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立的に炭素原子数1～10の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子又は $-CH$

*₃を表わし、 k 、 l 及び m はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わし、環 A^{11} 及び環 A^{12} はそれぞれ独立的にトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は1, 4-シクロヘキセニレン基を表わし、各化合物における1, 4-シクロヘキシレン基の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる化合物が好ましく、第2成分の液晶化合物として(2)一般式(II-1)～(II-3)

【0021】

【化7】



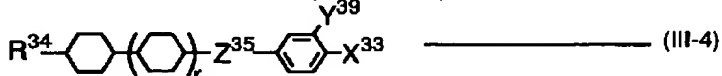
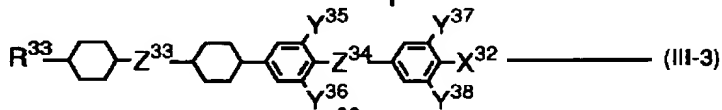
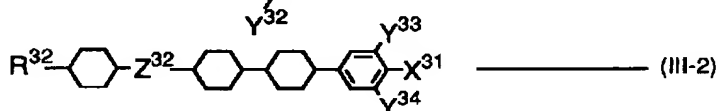
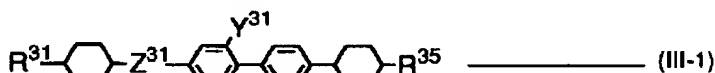
【0022】(式中、 Z^{21} 及び Z^{22} はそれぞれ独立的に単結合、 $-C_2H_4-$ 又は $-C_6H_8-$ を表わし、 Z^{23} は $-C_2H_4-$ 又は $-C_6H_8-$ を表わし、 Z^{24} は単結合又は $-C\equiv C-$ を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立的に炭素原子数2～10の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 X^{21} 、 X^{22} 及び X^{23} はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-CF_3$ を表わし、 Y^{21} 、 Y^{22} 及び Y^{23} はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 p 及び q ※

※はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わし、各化合物における1, 4-シクロヘキシレン基の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれる化合物が好ましい。

【0023】更に、第1成分及び第2成分に加えて、(3)一般式(III-1)～(III-4)

【0024】

【化8】



【0025】(式中、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{33} 及び Z^{34} はそれぞれ独立的に単結合、 $-C_2H_4-$ 又は $-C_6H_8-$ を表わし、 Z^{35} は単結合、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_6H_8-$ 又は $-C\equiv C-$ を表わし、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及び R^{35} はそれぞれ独立的に炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 X^{31} 、 X^{32} 及び X^{33} はそれぞれ独立的に炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基、フッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-CF_3$ を表わし、 Y^{31} 、 Y^{32} 、 Y^{33} 、 Y^{34} 、 Y^{35} 、 Y^{36} 、 Y^{37} 、 Y^{38} 及び Y^{39} はそれぞれ独立的に水素原子又はフ

★フッ素原子を表わし、 r は0、1又は2の整数を表わし、各化合物における1, 4-シクロヘキシレン基の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を併用することが好ましい。

【0026】この様にして得られた本発明の液晶組成物は、アクティブ・マトリクス液晶表示装置やツイステッド・ネマチック又はスーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示装置に用いること有用であり、広い温度範囲で駆動電圧の温度変化がより小さく、低温での応答



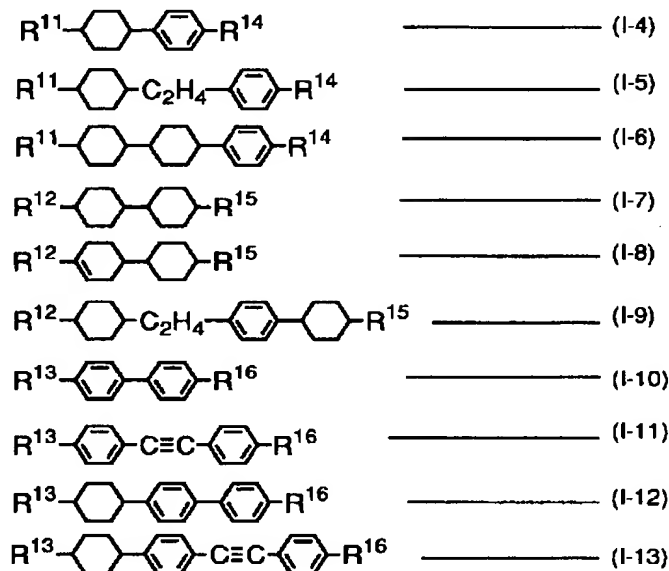
9

速度がより速い液晶表示装置を提供することができる。

【0027】尚、各々の液晶化合物の誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ は、下記液晶材料に被測定化合物を混合し、これを平行板パネルに注入し、日本電子機械工業会規格（EIAJED-2521page29）に基づき、交流ブリッジ法（ヒューレットパカー社製4192A）を用い、サイン波1KHz、印加電圧0.5V、測定温度20℃の条件で、混合物の分子長軸方向の誘電率 ϵ_{\parallel} と分子単軸方向 ϵ_{\perp} の誘電率を測定し、 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ の定義から誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ を求め、これらの値から外挿によって決定した。

【0028】

【化9】

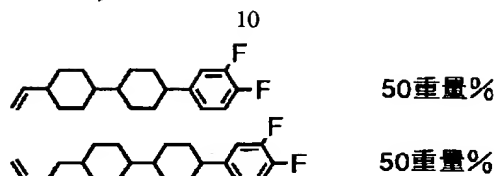


【0031】（式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は一般式（I-1）～（I-3）におけると同じ意味を表わす。）

【0032】このような代表的な化合物としてNo. (1-1) ～ (1-21) の化合物とその相転移温度及び誘電率異 ※

(6)

特開平9-59623



* 【0029】本発明に係わる（1）一般式（I-1）～（I-3）で表わされる化合物からなる第1群の化合物は、以下に示す一般式（I-4）～（I-13）で表わされる化合物群から選ばれることが好ましい。

10 【0030】

【化10】

※方性 $\Delta\epsilon$ を下記第1表に示す。また、各液晶化合物は、蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不純物を除去し、充分精製したものを使用した。

【0033】

【表1】

第1表

No.	構造式	C	S	N	I	$\Delta \epsilon$
1-1		41	-	(37)		-0.4
1-2		49	-	61		-0.4
1-3		44	-	57		-0.4
1-4		21	-	34		-0.4
1-5		106	108	178		+0.3
1-6		65	-	162		+0.3
1-7		67	72	147		+0.3
1-8		31	97	-		+0.1
1-9		-11	12	27		+0.2
1-10		35	73	-		+0.1
1-11		13	-	45		-0.5
1-12		-8	53	65		+0.1
1-13		58	78	105		+0.2
1-14		48	(-1)	-		+0.4
1-15		70	-	-		+0.4
1-16		69.7	-	-		+0.2
1-17		34	146	164		+0.4
1-18		83	-	180		+0.4
1-19		37	-	117		+0.8
1-20		96	-	212		+0.2
1-21		103	-	190		+1.2

【0034】(表中、Cは結晶相を、Sはスメクチック相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表わす。)

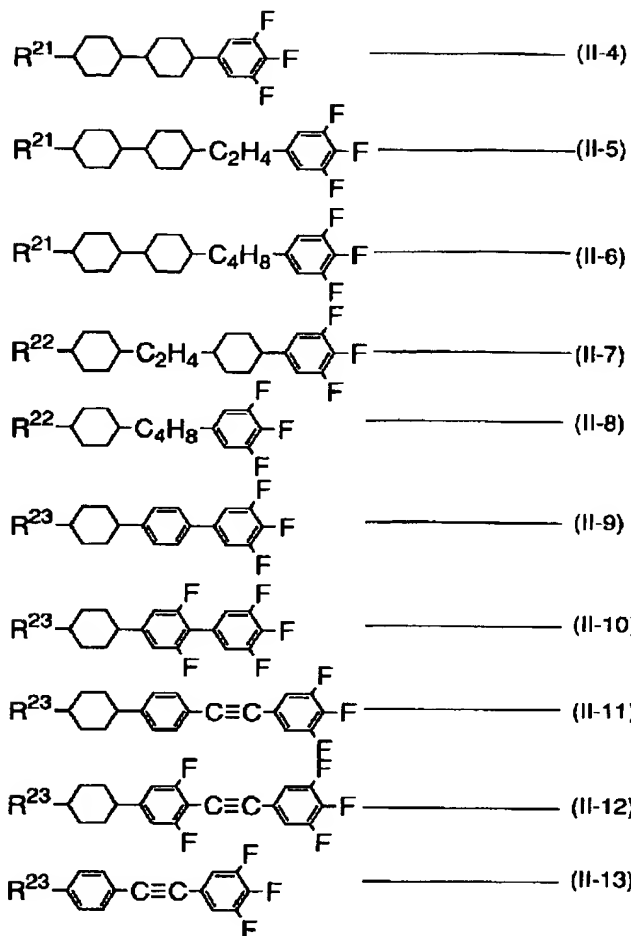
【0035】第1群における好ましい化合物は、側鎖基 $R^{11} \sim R^{13}$ がアルキル基又はアルケニル基、側鎖基 $R^{14} \sim R^{16}$ がアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基である。この場合、炭素原子数はより小さいものが好ましく、同一化合物での側鎖基 $R^{11} \sim R^{13}$ と側鎖基 $R^{14} \sim R^{16}$ の炭素原子数の和が4~8が好ましい。更に好ましいのは側鎖基 $R^{11} \sim R^{13}$ がアルケニル基の化合物を少なくとも1種以上含有させることである。この場合、 $CH_2=CH-$ 又は $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ が特に好ましい。この様にすることで、第2成分特に本発明の第2群から選ばれる化合物との組み合わせによってより広いネマチック相を得ることが見いださ

＊れた。複屈折率を比較的小さくするには一般式(I-1)又は(I-2)を用いるとよく、更に詳しくは一般式(I-4)~(I-9)が好ましい。複屈折率を比較的大きくするには一般式(I-3)を用いるとよく、更に詳しくは一般式(I-10)~(I-13)が好ましい。中位の複屈折率にはこれらを併用することが好ましい。これら何れの場合においても、第1成分として3~15種の成分数を用いることができるが、3~10種の成分数が好ましく、3~7種の成分数がより好ましい。

【0036】本発明に係わる(2)一般式(II-1)~(II-3)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれる化合物は、以下に示す一般式(II-4)~(II-13)で表わされる化合物群から選ばれることが好ましい。

【0037】

【化11】



【0038】(式中、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は一般式 (II-1) ~ (II-3) における同じ意味を表わす。)

【0039】このような代表的な化合物としてNo. (2-1) ~ (2-13) の化合物とその相転移温度及び誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ を下記第2表に示す。また、各液晶化合物は、*

* 蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不純物を除去し、充分精製したものを使用した。

30 【0040】

【表2】

*

第2表

No.	構造式	C	S	N	I	$\Delta \epsilon$
2-1		64	-	94		9.3
2-2		42	-	98		8.7
2-3		23	63	89		8.2
2-4		44	-	83		8.4
2-5		19	-	-		7.8
2-6		55	-	105		11.0
2-7		41	-	35		14.0
2-8		75	-	-		13.0
2-9		64	-	89		11.0
2-10		90	-	147		12.0
2-11		75	-	98		14.0
2-12		73	-	124		17.0
2-13		91	-	102		23.0

【0041】(表中、Cは結晶相を、Sはスメクチック相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表わす。)

【0042】第2群における好ましい化合物は、側鎖基 $R^{21} \sim R^{23}$ がアルキル基又はアルケニル基であり、炭素原子数はより小さいものがよく、2~5が好ましい。更に好ましいのは側鎖基 $R^{21} \sim R^{23}$ がアルケニル基の化合物を少なくとも1種以上含有させることである。この場合、 $CH_2=CH-$ 又は $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ が特に好ましい。また、誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ は7以上であるが、10以上が好ましく、13以上が更に好ましく、15以上が特に好ましい。より詳しくは、一般式(II-4)、(II-8)~(II-13)で表わされる化合物が特に好ましい。この様にすることで、第1成分特に本発明の第1群から選ばれる化合物との組み合わせによってより広いネマチック相を得ることが見いだされた。複屈折率を比較的小さくするには一般式(II-1)又は(II-2)を用いるとよく、更に詳しくは一般式(II-4)~(II-8)が

*好ましい。複屈折率を比較的大きくするには一般式(II-3)を用いるとよく、更に詳しくは一般式(II-9)~

(II-13)が好ましい。中位の複屈折率にはこれらを併用することが好ましい。これら何れの場合においても、第2成分として2~10種の成分数を用いることができるが、3~10種の成分数が好ましく、3~6種の成分数がより好ましい。

40 【0043】更に本発明は、(3)一般式(III-1)~(III-4)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を上述の液晶組成物と組み合わせることにより、他の特性を損なうことなく、例えばしきい値電圧や応答速度の増加を抑えて、ネマチック相~等方性液体相転移温度(T_{H-I})を効率良く改善させ、高温範囲で使用可能なネマチック液晶組成物を調整出来ることを見出した。また、低温においてもネマチック相を誘起拡大させる効果があり、従って低温でのネマチック液晶性の長期保存が期待される。また更には、複屈折率(Δn)を最適化することができるので、液晶表示装置の視



野角特性の向上、コントラスト比の増加を行うことができる。

【0044】本発明に係わる(3)一般式(III-1)～(III-4)の化合物からなる第3群から選ばれる化合物のうち、代表的な化合物としてNo. (3-1)～(3-9)の化合物とその転移温度及び誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ を下記第3表に示す。ここで、No. (3-1)～(3-3)の化合物は第1成分に属するものであり、No. (3-4)～(3-6)の化

* 化合物は第2成分に属するものであり、No. (3-7)～(3-9)の化合物はその他の成分に属するものである。また、各液晶化合物は、蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不純物を除去し、充分精製したものを使用した。

【0045】

【表3】

第3表

No.	構造式	C	S	N	I	$\Delta\epsilon$
3-1		-10	251	311		+0.4
3-2		172	201	258		+0.4
3-3		80	-	278		+0.8
3-4		110	117	233		7.4
3-5		90	(88)	291		7.9
3-6		86	-	214		11.0
3-7		45	-	124		+5.5
3-8		24	49	118		+5.4
3-9		12	-	(-6)		+2.2

【0046】(表中、Cは結晶相を、Sはスメクチック相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表わす。)

【0047】更に本発明の液晶組成物の特徴は、一般式(I-1)～(III-4)で表わされる第1群、第2群及び第3群から選ばれた化合物のうち、1種又はそれ以上の化合物が、各化合物における1, 4-シクロヘキシレン基の1個又はそれ以上の水素原子(H)が重水素原子で置換された化合物を含有してもよい点にある。このような液晶組成物は、低温でのネマチック相を安定させる性質があり、特に低温に保存してもネマチック液晶性をより長期に保存できるものである。本発明者らは、重水素原子に置換したシクロヘキサン環を有する化合物の効果を特願平5-104144号明細書、特願平5-182734号明細書等で明かにしたが、本発明は更にこの効果を優れたものとしている。即ち、この特徴により、本発明の液晶組成物は、低温に保存してもネマチック性を長時間有することができるものである。

【0048】更にまた、本発明の液晶組成物は、一般式(I-1)～(III-4)の化合物に加えて、液晶組成物の他の特性を改善するために、液晶化合物として認識される通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有してもよい。

【0049】この様にして得られた本発明の液晶組成物 ※50

※は、後述の実施例に示したように、80℃以上のネマチック相-等方性液体相転移温度(T_{NI})で、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度(T_{NI})が約-20℃以下と広い温度でネマチック相を有し、0.080以上の複屈折率 Δn 、2.0V前後のしきい値電圧 V_{th} 、25ms以下の応答性を示す特性を得ることができた。

【0050】また、本発明のネマチック液晶組成物は、後述の実施例に示した加熱促進テスト、紫外線照射促進テストを行ったところ、各促進テスト後も99%以上の高い電圧保持率を有することや化学的にも非常に安定で高い抵抗値を有することが確認された。

【0051】このように、本発明のネマチック液晶組成物は、広い温度範囲で液晶性を示し、しかも充分に高い電圧保持率を有する液晶組成物であり、フリッカが発生せず、コントラストに優れた液晶表示装置を提供することが可能となった。また、アクティブ・マトリクス液晶表示装置を作製したところ、フリッカが発生せずコントラストに優れた液晶表示装置を作製することができた。更に、TN-LCDやSTN-LCD液晶表示パネルを作製したところ、広範な駆動周波数で表示可能であることが確認された。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳述するが、



本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、測定した特性の各記号の意味は以下の通りである。

【0053】 T_{N-I} : ネマチック相—等方性液体相転移温度 (°C)

$T \rightarrow N$: 結晶相又はスメクチック相—ネマチック相転移温度 (°C)

V_{th} : 液晶層の厚み d が $6 \mu m$ の TN-LCD のしきい値電圧 (V)

$\Delta \epsilon$: 誘電異方性

Δn : 複屈折率

η : $20^\circ C$ における粘度 (c. p.)

$\tau_r = \tau_d$: 液晶の立ち上がりと立ち下がりが等しくなった時間 (ms)

又、組成物の促進テストは、液晶組成物 2 g をアンプル管に入れ、真空脱気後、窒素置換の処理をして封入し、 $180^\circ C$ 、1 時間の加熱促進テスト、及び 10 時間の紫外線照射促進テスト「SUNTEST」（オリジナルハナウ社製）で行った。液晶組成物の比抵抗と電圧保持率は促進テスト前後で測定した。

【0054】（実施例 1）

【0055】

【化 12】

ネマチック液晶組成物 (4-1)

	15.0重量%
	15.0重量%
	10.5重量%
	10.5重量%
	9.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%

【0056】からなるネマチック液晶組成物 (4-1) を調整し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I}	: 105.6 °C
$T \rightarrow N$: -35. °C
V_{th}	: 2.29 V
$\Delta \epsilon$: 5.1
Δn	: 0.124

η : 17.1 c. p.

$\tau_r = \tau_d$: 14.9 ms

テスト前の比抵抗 : $5.8 \times 10^{15} \Omega \cdot cm$

加熱促進テスト後比抵抗 : $6.3 \times 10^{14} \Omega \cdot cm$

紫外線照射促進テスト後比抵抗 : $5.3 \times 10^{14} \Omega \cdot cm$

テスト前の電圧保持率 : 99.9% (測定温度 $80^\circ C$)

10 加熱促進テスト後電圧保持率 : 99.7% (測定温度 $80^\circ C$)

紫外線照射促進テスト後電圧保持率 : 99.7% (測定温度 $80^\circ C$)

このネマチック液晶組成物 (4-1) を構成材料とするアクティブ・マトリクス液晶表示装置を作製したところ、漏れ電流が小さくフリッカの発生しない優れたものであることが確認できた。

【0057】またこのネマチック液晶組成物 (4-1) にカイラル物質「S-811」（メルク社製）を添加して液晶組成物を調製した。一方、対向する平面透明電極上に「サンエバー150」（日産化学社製）の有機膜をラビングして配向膜を形成し、ツイスト角 220° の STN-LCD 表示用セルを作製した。上記の液晶組成物をこのセルに注入して液晶表示装置を構成し、表示特性を測定した。その結果、しきい値電圧が低く、高時分割特性に優れ、表示画面のちらつきやクロストーク現象が改善された STN-LCD 表示特性を示す液晶表示装置が得られた。

【0058】（比較例 1）

30 【0059】

【化 13】

比較液晶 (a-4)

	33.4重量%
	33.3重量%
	33.3重量%

40 【0060】からなる比較液晶 (a-4) を調整し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I}	: 106.7 °C
$T \rightarrow N$: +17. °C
V_{th}	: 2.21 V
$\Delta \epsilon$: 5.6
Δn	: 0.080
η	: 25.7 c. p.
$\tau_r = \tau_d$: 30.8 ms
テスト前の比抵抗	: $7.8 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$



21

加熱促進テスト後比抵抗 : $5.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
 紫外線照射促進テスト後比抵抗 : $5.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
 テスト前の電圧保持率 : 99.1% (測定温度 80℃)
 加熱促進テスト後電圧保持率 : 98.2% (測定温度 80℃)
 紫外線照射促進テスト後電圧保持率 : 98.3% (測定温度 80℃)

この比較液晶 (a-4) を実施例 1 と比較すると、 T_{N-I} 、 V_{th} 、 $\Delta \epsilon$ の特性はほぼ同等でありながら、実施例 1 の液晶組成物のほうが粘度で 35%、応答速度で 50% の低減がなされ、比抵抗では約 1 桁向上し、電圧保持率ではほぼ 100% に近い結果であった。これは、 $\Delta n = 2 \sim +2$ の誘電率異方性の化合物に相当する化合物及び +7 以上の誘電率異方性の化合物に相当する化合物を含有しているかないかの違いによるものであり、本発明の液晶組成物がより優れたものであることが確認された。

【0061】 (実施例 2)

【0062】

【化 14】

ネマチック液晶組成物 (4-2)

	17.5重量%
	17.5重量%
	10.5重量%
	10.5重量%
	14.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%

【0063】からなるネマチック液晶組成物 (4-2) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I} : 87.9 °C

(12)



特開平 9-59623

22

* $T \rightarrow N$: -30. °C
 V_{th} : 2.50 V
 $\Delta \epsilon$: 3.5
 Δn : 0.115
 η : 13.2 c.p.
 $\tau_r = \tau_d$: 15.3 ms
 【0064】 (実施例 3)
 【0065】
 【化 15】

10

ネマチック液晶組成物 (4-3)

	11.3重量%
	11.2重量%
	6.8重量%
	6.7重量%
	9.0重量%
	5.0重量%
	10.0重量%
	5.0重量%
	5.0重量%
	20.0重量%
	10.0重量%

【0066】からなるネマチック液晶組成物 (4-3) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I} : 104.9 °C
 $T \rightarrow N$: -25. °C
 V_{th} : 2.40 V
 $\Delta \epsilon$: 4.6
 Δn : 0.104

40

$\tau_r = \tau_d$: 18.3 ms

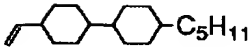
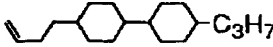
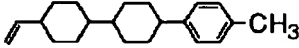
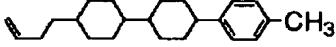
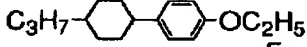
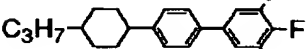
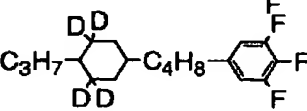
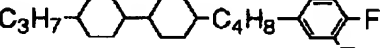
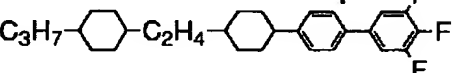
【0067】 (実施例 4)

【0068】

【化 16】

*

ネマチック液晶組成物 (4-4)

	12.5重量%
	12.5重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	5.0重量%
	15.0重量%
	5.0重量%
	15.0重量%
	15.0重量%

【0069】からなるネマチック液晶組成物 (4-4) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

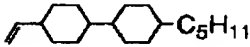

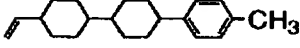
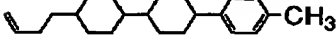
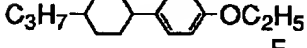
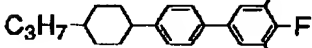
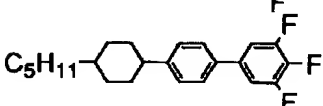
T_{N-I}	: 100.3	°C
$T \rightarrow N$: -30.	°C
V_{th}	: 2.33	V
$\Delta \epsilon$: 4.6	
Δn	: 0.093	
$\tau_r = \tau_d$: 22.9	ms

【0070】 (実施例5)

【0071】

【化17】

ネマチック液晶組成物 (4-5)

	17.5重量%
	17.5重量%
	10.5重量%
	10.5重量%
	14.0重量%
	15.0重量%
	15.0重量%

* の通りであった。

T_{N-I}	: 81.0	°C
$T \rightarrow N$: -27.	°C
V_{th}	: 2.46	V
$\Delta \epsilon$: 3.3	
Δn	: 0.092	
$\tau_r = \tau_d$: 15.2	ms

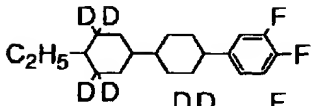
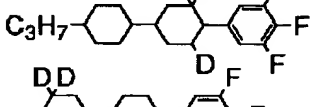
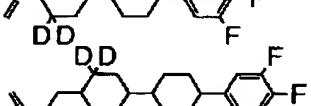
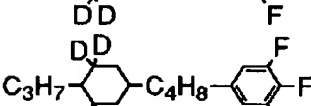
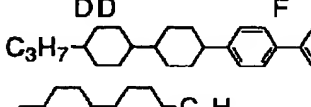
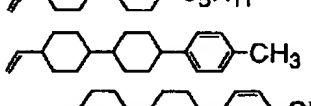
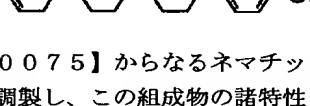
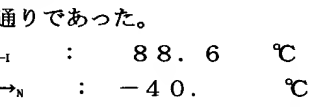
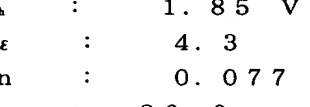
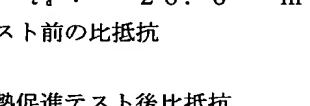
【0073】 (実施例6)

【0074】

30 【化18】

【0072】からなるネマチック液晶組成物 (4-5) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下 * 50

ネマチック液晶組成物 (4-6)

	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%
	30.0重量%
	5.0重量%
	5.0重量%

【0075】からなるネマチック液晶組成物 (4-6) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-1} : 88.6 °C

$T \rightarrow N$: -40. °C

V_{th} : 1.85 V

$\Delta \epsilon$: 4.3

Δn : 0.077

$\tau_r = \tau_d$: 26.0 ms

テスト前の比抵抗 : $4.9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

加熱促進テスト後比抵抗 : $1.2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

紫外線照射促進テスト後比抵抗 : $1.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

テスト前の電圧保持率 : 99.7% (測定温度 80°C)

加熱促進テスト後電圧保持率 : 99.2% (測定温度 80°C)

紫外線照射促進テスト後電圧保持率 : 99.3% (測定温度 80°C) *

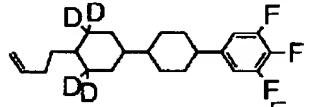
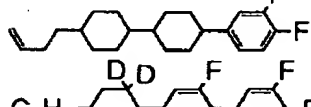
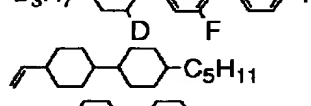
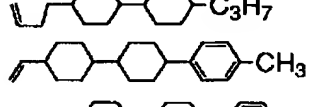
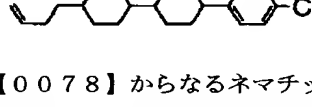
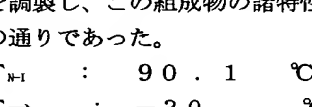
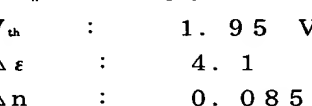
* 定温度 80°C)

【0076】 (実施例 7)

【0077】

【化19】

ネマチック液晶組成物 (4-7)

	12.5重量%
	12.5重量%
	15.0重量%
	20.0重量%
	20.0重量%
	10.0重量%
	10.0重量%

【0078】からなるネマチック液晶組成物 (4-7) を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-1} : 90.1 °C

$T \rightarrow N$: -30. °C

V_{th} : 1.95 V

$\Delta \epsilon$: 4.1

Δn : 0.085

$\tau_r = \tau_d$: 21.3 ms

30 【0079】

【発明の効果】本発明により、用途に応じた複屈折率 Δn が得られ、高速応答性を示し、広い温度範囲でネマチック相を示すネマチック液晶組成物が得られる。更に長期の低温保存においてネマチック液晶性を保持する効果を有し、高い電圧保持率を有し、しかも化学的安定性が高い。

【0080】従って、これを用いた本発明の液晶表示装置は、視角特性に優れ、表示画面のちらつき、クロストーク現象を改善することができ、情報量の多いTN-LCD、STN-LCDあるいはアクティブ・マトリクス方式において良好な駆動特性及び表示特性が得られる。